

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-249333

(43)Date of publication of application : 17.09.1999

(51)Int.Cl. G03G 9/08
 G03G 5/04
 G03G 5/05
 G03G 5/06

(21)Application number : 10-053515

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 05.03.1998

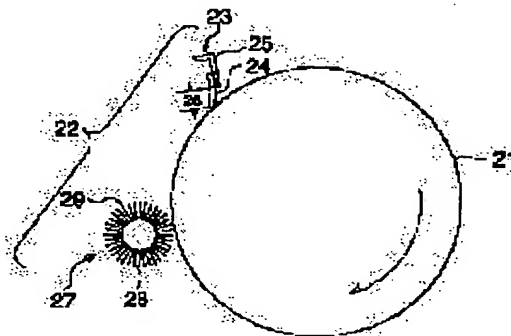
(72)Inventor : ITAMI AKIHIKO

(54) IMAGE FORMING METHOD AND IMAGE FORMING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an image forming method superior in cleaning characteristics and durability even in the case of using a photoreceptor contg. a charge transfer material CTM having an ionization potential I_p of ≤ 5.3 (eV) by developing the photoreceptor with a developer containing fine inorganic particles in which the average particle diameter is in a specific range.

SOLUTION: This electrophotographic photoreceptor containing a charge transfer material CTM having an ionization potential I_p of ≤ 5.3 (eV) is developed by an image forming method using a developer containing inorganic fine particles having an average particle diameter of 80-400 nm. An organic photoreceptor drum 21 contains the charge transfer material CTM having an ionization potential(I_p) of ≤ 5.3 (eV) and is an organic photoreceptor provided with a surface layer containing a polycarbonate preferably, having a viscosity- average molecular weight of $\geq 40,000$ and in which the photosensitive layer has a thickness of preferably, ≥ 25 nm. The developer to be used has a volume average molecular weight of 80-400 nm and a cleaning blade 23 made of elastic rubber is used as a cleaning means 22.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-249333

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 G 9/08
5/04
5/05 1 0 1
5/06 3 1 1

F I
G 0 3 G 9/08 3 6 8
5/04
5/05 1 0 1
5/06 3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-53515

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月5日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 伊丹 明彦

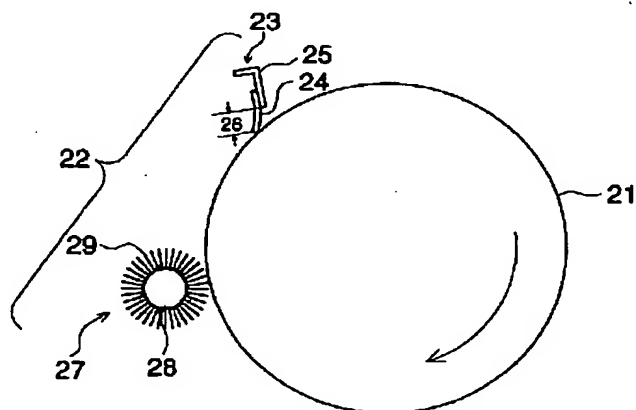
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 イオン化ポテンシャルが5.3 (eV) 以下の電荷輸送物質を含有する電子写真感光体を用いた場合でも、繰り返しての画像形成時のクリーニング特性が優れていて、該電子写真感光体表面にフィルミングを生じることがなく、高耐久性であり、地カブリ、画像ボケ、筋故障等の発生がなく画像品質が優れた画像形成方法及び画像形成装置の提供。

【解決手段】 イオン化ポテンシャルが5.3 (eV) 以下の電荷輸送物質を含有する電子写真感光体を平均粒子径が80~400 nmの無機微粒子を含有する現像剤で現像することを特徴とする画像形成方法。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン化ポテンシャルが5.3 (eV) 以下の電荷輸送物質を含有する電子写真感光体を平均粒子径が80～400 nmの無機微粒子を含有する現像剤で現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記電子写真感光体の膜厚が25 μm以上であることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 前記電子写真感光体の表面層が粘度平均分子量が40,000以上のポリカーボネートを含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 少なくとも帯電、像露光、現像、転写、分離及びクリーニングの各手段を有し、多数枚の画像を形成するための画像形成装置において、該クリーニング手段がブレードクリーニング方式であり、かつ請求項1～3の何れか1項に記載の電子写真感光体と現像剤を用いることを特徴とする画像形成装置。

【請求項5】 前記クリーニング手段がブレードクリーニング方式であり、かつクリーニング補助手段としてブラシローラーを用いることを特徴とする請求項4に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真感光体を用いた画像形成方法及び画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に電子写真感光体を用いた画像形成方法においては、帯電、像露光、現像、転写、分離及びクリーニングの各手段を用いて多数枚の画像形成が行われる。従って常に良質の画像を安定して得るためには電子写真感光体の感度特性、及び画像形成時のクリーニング特性が優れていてフィルミング現象を生ぜず高耐久性であることが要請される。

【0003】従来、上記電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、アモルファスシリコン等の無機光導電性物質を含有する無機感光体が用いられてきたが、近年無公害にして、加工性に優れていて、目的に応じて選択の自由度が大きい有機光導電性物質を含有する有機感光体が主流となっており、特に露光により電荷（電子、正孔）を発生する電荷発生物質（CGM）と発生した電荷を輸送する電荷輸送物質（CTM）とを含有する機能分離型の有機感光体（以後、感光体ともいう）が重要視されている。

【0004】上記感光体には、一つの層にCGMとCTMとを含有する単層構成の感光体及びCGMを含有する電荷発生層（CGL）とCTMを含有する電荷輸送層（CTL）とを有する積層構成の感光体とがあり、該CGM及びCTMの研究、改良により高感度特性を有する感光体が開発されている。特に上記CTMとしては、該

2

CTMのイオン化ポテンシャル（Ip）が電子写真特性と関係があり、該Ipが5.3 (eV) 以下のCTMが電荷輸送性に優れていることが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記感光体は有機材料を主体としているため、繰り返して画像形成を行った場合、疲労劣化し易いという問題があり、従来感光体表面層のバインダー樹脂の物性の改良、感光層の膜厚の改良等が行われてきたが必ずしも十分ではなかった。

【0006】そこで、本発明者らの鋭意検討の結果、上記感光体の感光層に含有されるCTMのIpが繰り返して使用される際に発生する感光体表面のフィルミングと関係があり、特にIpが5.3 (eV) 以下の電荷輸送性に優れたCTMを含有する感光体が上記フィルミングを生じ易いこと、及びその場合でも選択された体積平均粒子径を有する無機微粒子を含有する現像剤を用いることにより解決し得ることを見出し、本発明（画像形成方法）を完成したのである。さらにまた、上記感光体及び現像剤にクリーニング手段として、クリーニングブレード部材を組み合わせて用いた装置が上記フィルミングの問題を解決し得ることを見出し、本発明（画像形成装置）を完成したのである。

【0007】本発明は上記実情に鑑みて提案されたものであり、その目的とするところはIpが5.3 (eV) 以下のCTMを含有する感光体を用いた場合でも、繰り返しての画像形成時のクリーニング特性が優れていて、該感光体表面にフィルミングを生じることがなく、高耐久性である画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的は下記構成により達成される。

【0009】1. イオン化ポテンシャルが5.3 (eV) 以下の電荷輸送物質を含有する電子写真感光体を平均粒子径が80～400 nmの無機微粒子を含有する現像剤で現像することを特徴とする画像形成方法。

【0010】2. 前記電子写真感光体の膜厚が25 μm以上であることを特徴とする前記1に記載の画像形成方法。

【0011】3. 前記電子写真感光体の表面層が粘度平均分子量が40,000以上のポリカーボネートを含有することを特徴とする前記1又は2に記載の画像形成方法。

【0012】4. 少なくとも帯電、像露光、現像、転写、分離及びクリーニングの各手段を有し、多数枚の画像を形成するための画像形成装置において、該クリーニング手段がブレードクリーニング方式であり、かつ前記1～3の何れか1項に記載の電子写真感光体及び現像剤を用いることを特徴とする画像形成装置。

(3)

3

【0013】5. 前記クリーニング手段がブレードクリーニング方式であり、かつクリーニング補助手段としてブラシローラーを用いることを特徴とする前記4に記載の画像形成装置。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】〈感光体〉本発明の画像形成方法及び画像形成装置に用いられる感光体は、好ましくは導電性支持体上にCGM及びCTMを含有する感光層を有する機能分離型有機感光体である。

【0016】本発明の感光体の感光層に含有されるCTMとしては、 I_p が5.3(eV)以下の例えばオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン誘導体、アミン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等であり、照射時発生するホールの輸送能力が優れている外、CGMとの組み合わせに好適なものが選択される。上記のように本発明で用いられるCTMの I_p が5.3(eV)以下であることを必須の要件としており、4.0(eV)以上であることが好ましい。上記CTMの I_p が5.3(eV)を越えると露光時CGMからの正孔の注入効率が悪く、結果的に感光体の感度不良を招く。また上記CTMの I_p が4.0未満の場合は感光体表面にトナー、紙粉等が付着し易くなり、フィルミ

ングを生じ易くなる。

【0017】本発明の感光体のCGLに含有されるCGMとしては、特に制限はないが、例えばフタロシアニン顔料、多環キノロン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、インジゴイド顔料等がある。

【0018】特に、本発明の感光体には、フルオレノン系ジスアゾ顔料、イミダゾールペリレン顔料、アントアントロン顔料、オキシチタニル系フタロシアニン顔料を用いると感度、耐久性及び画質の点で好ましく、これらのCGMは単独あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0019】上記CTM及びCGMはそれ自体では皮膜形成能が乏しいので各種のバインダー樹脂を用いて感光層を形成してもよい。

【0020】本発明の感光体の感光層の形成に用いられるバインダー樹脂としては任意のものをを用いることができるが、疎水性で、かつ誘電率が高く、電気絶縁性のフィルム形成性高分子重合体を用いるのが好ましい。このような高分子重合体としては、例えばポリカーボネート、ポリエステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリア

4

クリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアセタール(例えばポリビニルブチラール)等が挙げられる。これらのバインダー樹脂は単独であるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0021】なかでも、本発明の感光体の表面層には物性に優れたバインダー樹脂、例えばポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル等を含有するのが好ましく、特に粘度平均分子量40,000以上のポリカーボネートが好ましく用いられる。感光体の表面層に上記粘度平均分子量40,000以上のポリカーボネートをバインダー樹脂総量の50重量%以上含有させることにより、該感光体に対するクリーニングブレード部材の圧接力、例えば15~30g/cm設定することができ、それだけ感光体表面のフィルミ

ングを防止することができる。

【0022】なお、上記感光層には、オゾン劣化防止の目的で酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハイドロキノ

ン、スピロクロマン、スピロインダノン及びそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐化合物等が挙げられる。これらの具体的化合物としては、特開昭63-14154号、同63-18355号、同63-44662号、同63-50848号、同63-50849号、同63-58455号、同63-71856号、同63-71857号及び同63-146046号の各公報に記載がある。

【0023】酸化防止剤の添加量はCTM100重量部に対して通常0.1~100重量部、好ましくは1~50重量部、特に好ましくは5~25重量部である。

【0024】本発明の感光体の構成に用いられる導電性支持体としては、主として下記のものが用いられるが、これらにより限定されるものではない。

【0025】1) アルミニウム、ステンレス等の金属
2) 紙あるいはプラスチック等の支持体上に、アルミニウム、パラジウム、金等の金属薄膜をラミネートもしくは蒸着によって設けたもの

3) 紙あるいはプラスチックフィルム等の支持体上に、導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化錫等の導電性化合物の層を塗布もしくは蒸着によって設けたもの。

【0026】本発明の感光体は導電性支持体上に、CGL及びCTLが積層され、必要に応じてさらに、保護

5

層、中間層、バリア層、接着層等の補助層が積層されてもよい。

【0027】さらには導電性支持体上に、CGM及びCTMを含有する単層構成の感光層を設け、さらに必要に応じて、保護層、中間層、バリア層、接着層等の補助層が積層されてもよい。

【0028】また前記中間層は接着層またはブロッキング層として機能するもので、前記バインダー樹脂の他に、例えばポリビニルアルコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、共重合ナイロン、N-アルコキシメチル化ナイロン、澱粉等が用いられる。

【0029】CTL、CGL及び単層構成の感光層の形成に使用される溶媒あるいは分散媒としては、ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1，2-ジクロロエタン、1，2-ジクロロプロパン、1，1，2-トリクロロエタン、1，1，1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブ等が挙げられる。

【0030】本発明の感光体は、上記のように積層構成又は単層構成の機能分離型感光体とするのが望ましく、図1は上記本発明の感光体の層構成を説明する図であり、通常は図1(a)～(f)のような構成となる。図1(a)に示す層構成は、導電性支持体11上にCGL12を形成し、これにCTL13を積層して感光層14を形成したものであり、同図(b)はこれらのCGL12とCTL13を逆にした感光層14'を形成したものである。同図(c)は(a)の層構成の感光層14と導電性支持体11の間に中間層15を設け、同図(d)は(b)の層構成の感光層14'と導電性支持体11との間に中間層15を設けたものである。同図(e)の層構成はCGM16とCTM17を含有する感光層14''を形成したものであり、同図(f)はこのような感光層14''と導電性支持体11との間に中間層15を設けたものである。図1(a)～(f)の構成において、最表層にはさらに保護層を設けることができる。

【0031】この保護層にはCTMを含有することが出来、いわゆる2層CTL型構成としてもよい。

【0032】ここで、導電性支持体11上に図1(a)～(d)のように積層構成の感光層14又は14'を設けて感光体を形成する場合は、CGL12は、導電性支持体11もしくはCTL13上に直接あるいは必要に応じて接着層もしくはブロッキング層等の中間層を設けた上に、次の方法によって形成することができる。

(4)

6

【0033】(1) 真空蒸着法

(2) CGMを適当な溶剤に溶解した溶液を塗布する方法

(3) CGMをボールミル、サンドグラインド等によって分散媒中で微細粒子状とし必要に応じて、バインダー樹脂と混合分散して得られる分散液を塗布する方法。

【0034】即ち具体的には、真空蒸着、スパッタリング、CVD等の気相堆積法あるいはディッピング、スプレー、ブレード、ロール法等の塗布方法が任意に用いられる。

【0035】このようにして形成されるCGLの厚さは0.01～5 μ mであることが好ましく、更に好ましくは0.05～3 μ mである。このCGL12における組成割合は、CGMの1重量部に対してバインダー樹脂0.1～5重量部とするのが好ましいが、微粒子状のCGMを分散した感光層14''を形成する場合は、CGM1重量部に対してバインダー樹脂を5重量部以下の範囲で用いることが好ましい。

【0036】また、CTL13は上記CGL12と同様に形成することができる。

【0037】このときの、CTL13の厚さは、必要に応じて変更し得るが通常5～30 μ mであることが好ましい。

【0038】このCTL13における組成割合は、CTMの1重量部に対してバインダー樹脂0.5～5重量部とするのが好ましい。

【0039】本発明の感光体は、上記のように単層構成の感光層を有する感光体及びCGL及びCTLを含む積層構成の感光層を有する感光体とがあるが、これらの感光体の感光層の層厚は少なくとも25 μ m以上が好ましく、より好ましくは25～50 μ mである。感光層の層厚が25 μ m未満の場合は繰り返し画像形成の過程でクリーニング手段や現像ブラシ等による感光層のリファイニング効果が不足するため、早めに感光体が疲労劣化し易い。また、50 μ mを越えると感光層が支持体からはく離し易く、画像形成時カブリが発生し易い。

【0040】《CTMのイオン化ポテンシャルの測定》本発明の感光体に用いられるCTMのIpを測定するにはCTMを粉体の状態にして測定する。測定器は「AC-1」(理研計器(株)社製)を用いた。

【0041】〈現像剤〉

《無機微粒子》本発明においては、後述する本発明の現像剤中に体積平均粒径80～500nmの大粒径の無機微粒子を含有することに特長があり、該無機微粒子としては例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等の微粒子であり、体積平均粒径が80nm未満の場合は感光体表面のフィルミングを除去する効果が不

(5)

7

十分であり、500nmを越えると感光体表面を損傷するようになる。

【0042】なお、上記大粒径の無機微粒子は、必要によりシランカップリング剤、シリコン樹脂等で被覆されてもよい。

【0043】本発明の現像剤は、目的に応じて非磁性トナー若しくは磁性トナーを主成分とする一成分系現像剤であっても良く、または非磁性トナー及び磁性キャリアを主成分とする二成分系現像剤で有っても良い。しかしながら現像剤の流動性及び摩擦帯電性に優れていて、良質の白黒画像及びカラー画像が得られる点で二成分系現像剤が好ましい。

【0044】《トナー》本発明の現像剤用トナーは粉碎造粒法又は重合造粒法の何れの造粒法を用いて作製されてもよく、該粉碎造粒法による場合は、バインダー樹脂、着色剤、磁性体微粒子、荷電制御剤及び離型剤等の添加剤を混合・溶解・混練・冷却・粉碎・分級して製造される。また、重合造粒法による場合はトナーの着色剤、磁性体微粒子、荷電制御剤、離型剤及び重合性樹脂モノマー等の原材料を溶媒中に溶解もしくは分散させた後、該原材料中の樹脂モノマーを重合させる方法によって製造することもできる。

【0045】上記トナーを構成する結着樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えばポリエステル樹脂、スチレンーアクリル酸アルキルエステル系樹脂、スチレンーメタクリル酸アルキルエステル系樹脂、スチレンーブタジエン系樹脂、スチレンーアクリロニトリル樹脂、スチレンーアクリルーポリエステル樹脂、スチレンーアクリルー結晶性ポリエステルグラフト樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ロジン、変性ロジン、フェノール樹脂、キシレン樹脂等を用いることができる。

【0046】トナーを構成する着色剤としては、例えばカーボンブラック、クロムイエロー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、フタロシアニンブルー、磁性体等を挙げることが出来る。

【0047】またトナー中に必要により含有される磁性体微粒子としては、例えばフェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことにより強磁性を示す合金、例えばマンガンー銅ーアルミニウム、マンガンー銅ー錫等のマンガンを銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる合金等が挙げられる。

【0048】次にトナー中に必要により含有される荷電制御剤としては、ニグロシン系染料、第4級アンモニウム塩化合物、アルキルピリジニウム化合物、トリフェニルメタン系化合物、2価以上の金属を含む有機性の塩類ないしは錯体等が挙げられ、また離型剤としては、例え

8

ば、数平均分子量（高温GPCのポリスチレン分子量換算値）が1500～5000である低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量エチレンープロピレン共重合体等のポリオレフィンワックス、例えばマイクロワックス、フィッシャートロップシュワックス等の高融点パラフィンワックス、例えば脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸高級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル等のエステル系ワックス、アミド系ワックス等が挙げられる。

【0049】前記のようにして製造されたトナーには、感光体表面へのトナー及び紙粉等の付着によるフィルミングの発生を防止するため本発明の特徴である前記大粒径の無機微粒子が外添される。さらには必要によりトナーの流動性を改善する目的で小粒径の無機微粒子が外添される。該小粒径の無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等からなるものを挙げることができ、その体積平均粒径は、好ましくは10～50μmである。

【0050】また、上記小粒径の無機微粒子の表面には疎水化処理が施されていてもよく、特に好適な無機微粒子として疎水性シリカ微粒子が挙げられる。なお、正帯電性を有するトナーを得るためには、疎水性シリカ微粒子も正帯電性を有することが必要であり、かかる場合においては、例えばアミノ変性シランカップリング剤、アミノ変性シリコンオイル、ポリシロキサンアンモニウム塩、オルガノポリシロキサンと3ーアミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ変性シリコン化合物によって表面処理された疎水性シリカ微粒子を好ましく用いることができる。また、無機微粒子以外の外部添加剤としては、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデン等の滑剤、低分子量ポリプロピレン等の定着助剤を挙げることができる。

【0051】上記本発明に係る大きい粒径の無機微粒子のトナーへの添加量は、好ましくはトナー全体の0.01～5重量%であり、更に好ましくは0.05～2重量%であり、上記小粒径の無機微粒子のトナーへの添加量は、好ましくはトナー全体の0.1～7重量%であり、更に好ましくは0.2～5重量%である。

【0052】《キャリア》本発明の現像剤が二成分系現像剤の場合におけるキャリアはトナーに適正な電荷を付与する目的で使用されるものでり、好ましくは磁性芯材の表面に樹脂被覆層を設けてなる樹脂被覆キャリアが用いられる。該樹脂被覆キャリアの芯材としては、磁場によってその方向に強く磁化する物質、例えば鉄、フェライト、マグネタイト等を例示することができ、耐久性の観点からフェライトが特に好ましい。また、芯材粒子は、1000エルステッドの外部磁場中における飽和磁

(6)

9

化が $10 \sim 80 \text{ emu/g}$ 、保磁力が $0.1 \sim 100$ エルステッドであることが好ましく、また、比重が $3.5 \sim 5.5$ であることが好ましい。樹脂被覆キャリアの樹脂被覆層を形成する樹脂としては、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等を例示することができる。キャリアの体積平均粒径は、 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $40 \sim 100 \mu\text{m}$ である。また、二成分系現像剤におけるトナー濃度は現像剤全体を 100 としたとき $2 \sim 15$ 重量部が好ましく、さらに $4 \sim 12$ 重量部が好ましい。

【0053】《体積平均粒径の測定》上記本発明の現像剤に外添される無機微粒子（体積平均粒径 $80 \sim 400 \text{ nm}$ ）、必要に応じて外添される無機微粒子（体積平均粒径 $10 \sim 50 \text{ nm}$ ）、現像剤のトナー及びキャリアの体積平均粒径は湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス」（シンパテック（株）社製）により測定された。

【0054】《画像形成方法及び画像形成装置》図2は本発明の画像形成方法及び画像形成装置を説明する要部断面図であり、矢印方向へ回転する感光体ドラム21上に図示しない帯電極及び露光手段により帯電、露光されて静電荷像が形成され、該静電荷像は感光体ドラム21の矢印方向への回転に伴い図示しない現像手段により現像されてトナー像が形成される。該トナー像は図示しない転写手段により転写紙上に転写され、分離、定着されて定着画像が得られる。上記画像形成方法及び画像形成装置においては、装着される感光体ドラム21として、 I_p が 5.3 (eV) 以下のCTMを含有し、表面層が好ましくは粘度平均分子量が $40,000$ 以上のポリカーボネート含有し、感光層の膜厚が好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以上である有機感光体であり、充填される現像剤が体積平均粒径 $80 \sim 400 \text{ nm}$ の無機微粒子を含有する現像剤であり、かつクリーニング手段22として、弾性ゴムからなるクリーニングブレード部材23が用いられるため、高感度であり、繰り返し画像形成の過程でフィルミングの発生が極めて少なく、良質の画像が安定して得られる。

【0055】《クリーニング手段》上記のように図2の画像形成装置に組み込まれる本発明のクリーニング手段22ではクリーニングブレード部材23が用いられ、さらには該クリーニングブレード部材23と共にブラシローラー27が併用されるのが好ましい。上記クリーニングブレード部材23において、24は弾性ゴムブレードであり、25は該弾性ゴムブレード24の支持部材であり、該弾性ゴムブレード24の自由端は感光体ドラム21に対して、その回転方向と反対側（カウンター方向）に圧接してクリーニングが行われる。上記弾性ゴムブレード24のゴム硬度は $JISA \ 60 \sim 70^\circ$ 、反発弾性が $30 \sim 70\%$ 、ヤング率が $30 \sim 60 \text{ kgf/g}$ 、厚さが $1.5 \sim 3.0 \text{ mm}$ 、自由長26が $7 \sim 12 \text{ m}$

10

m 、感光体ドラム21への圧接力が $5 \sim 30 \text{ g/cm}$ が好ましい。

【0056】また、上記ブラシローラー27のブラシ29の素材は、任意のものをを用いることができるが、疎水性で、かつ誘電率が高い繊維形成性高分子重合体を用いるのが好ましい。このような高分子重合体としては、例えばレーヨン、ナイロン、ポリカーボネート、ポリエステル、メタクリル酸エステル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリビニルアセタール（例えばポリビニルブチラール）等が挙げられる。これらのバインダ樹脂は単独であるいは2種以上の混合物として用いることができる。特に、好ましくはレーヨン、ナイロン、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレンである。

【0057】また、ブラシ29は、導電性でも絶縁性でもよく、構成素材にカーボン等の低抵抗物質を含有させ、任意の抵抗に調整したものが使用できる。

【0058】ブラシ29の単繊維の太さは、好ましくは6デニール以上、30デニール以下である。6デニールに満たないと、十分な擦過力が無いため表面付着物を除去できない。また、30デニールより大きいと、繊維が剛直になるため感光体の表面を傷つけ感光体の寿命を低下させる。

【0059】ここでいう「デニール」とは、ブラシ29を構成する繊維の長さ 9000 m の重量を g （グラム）単位で測定した数値である。

【0060】ブラシ29の繊維密度は、好ましくは $4.5 \times 10^2 \text{ f/cm}^2$ 以上 $15.5 \times 10^2 \text{ f/cm}^2$ 以下である。 $4.5 \times 10^2 \text{ f/cm}^2$ に満たないと、擦過にムラができ付着物を均一に除去することができない。 $15.5 \times 10^2 \text{ f/cm}^2$ より大きいと、ブラシ29の繊維間に入り込んだ、トナー、異物が除去しきれず、パッキングが発生しブラシ29の特性が失われる。

【0061】上記ブラシローラー27のブラシ29を支持する支持体28としては、好ましくは主としてステンレス、アルミニウム等の金属、紙、プラスチック等が用いられるが、これらにより限定されるものではない。

【0062】また、必要に応じて、ブラシ29に付着したトナー、異物をブラシ29からはたき落とすための部材（フリッカー）をもうけてもよい。なお本発明で用いられるブラシローラー27は図2に示すように、円柱状の支持体28の表面にブラシ29を接着して形成するのが好ましい。

【0063】

(7)

11

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

【0064】実施例1

〈感光体1の作製〉導電性支持体としては鏡面加工を施*

(1) 塗布液UCL-1

エチレン酢ビ共重合体樹脂「エルバックス4260」(三井デュポンポリケミカル(株)社製)	14g
トルエン	300ml
シクロヘキサン	300ml

次に上記中間層上に、下記組成物をサンドミルを用いて2時間分散して得たCGL用塗布液CGL-1を乾燥膜厚が0.5 μ mとなるよう塗布、乾燥して、CGLを形※

(2) 塗布液CGL-1

CGM「 ϵ 型無金属フタロシアニン」(東洋インキ(株)社製)	6.2g
シリコン樹脂「KR-5240」(信越化学社(株)社製)	30g
2-ブタノン	300ml

次にこのCGL上に下記組成のCTL用塗布液CTL-1を乾燥膜厚が23 μ mになるように塗布し、かつ10★

(3) 塗布液CTL-1

CTM-1	420g
ポリカーボネート樹脂「ビスフェノールZ型」(三菱ガス化学(株)社製:粘度平均分子量=30,000)	560g
酸化防止剤「LS2626」(三共社(株)社製)	21g
1,2-ジクロロエタン	2800ml

〈現像剤1の作製〉

(1) トナーの作製

スチレン-アクリル共重合樹脂	100g
カーボンブラック	10g
ワックス	4g
シリカ(平均粒子径12nm)	0.6g
酸化チタン(平均粒子径100nm)	0.4g
ステアリン酸亜鉛	0.05g

上記組成物を混合、練肉、粉碎、分級してトナーを得た。

【0068】(2) キャリアはシリコン樹脂被覆フェライトキャリアとし、該キャリアと上記トナーとをトナー濃度が5重量%となるように混合して現像剤1を得た。

【0069】実施例2~4

実施例1において、感光体1のCTM-1に変えてCTM-2~4を用いた他は実施例1と同様にして感光体2~4及び現像剤1を調製した。

【0070】実施例5

実施例1において、感光体1のCTLの膜厚を23 μ mから27 μ mに変えた他は実施例1と同様にして感光体5及び現像剤1を調製した。

【0071】実施例6

(1) 中間層用塗布液UCL-2

チタンキレート化合物「TC-750」(松本製薬(株)社製)	30g
-------------------------------	-----

12

*した直径80mm、高さ355mmのアルミニウム支持体上に下記組成の中間層用塗布液UCL-1を乾燥膜厚が0.5 μ mとなるように塗布、乾燥して、中間層を形成した。

【0065】

※成した。

【0066】

★0℃、1時間乾燥して感光体1を得た。

【0067】

20

☆実施例1において、感光体1のCTLのバインダー樹脂を粘度平均分子量30,000のポリカーボネート樹脂「ビスフェノール型」(三菱ガス化学(株)社製)から粘度平均分子量50,000の「ポリカーボネートZ樹脂」(帝人化成(株)社製)に変えた他は実施例1と同様にして感光体6及び現像剤1を調製した。

40 【0072】実施例7

実施例1において、感光体1の処方を変えた他は実施例1と同様にして感光体7及び現像剤1を調製した。

【0073】〈感光体7の作製〉実施例1の感光体1のアルミニウム支持体上に下記組成の中間層用塗布液UCL-2を乾燥膜厚が1.0 μ mとなるように塗布、乾燥して、中間層を形成した。

【0074】

☆

(8)

13

シランカップリング剤「KBM-503」(信越化学(株)社製) 17 g
2-プロパノール 150 ml

14

次に上記中間層上に、下記組成物をサンドミルを用いて * 形成した。

20時間分散して得たCGL用塗布液CGL-2を乾燥 【0075】

膜厚が0.5 μ mとなるよう塗布、乾燥して、CGLを*

(2) 塗布液CGL-2

Y型チタニルフタロシアン 10 g

シリコン樹脂「KR-5240」(信越化学(株)社製) 10 g

酢酸-t-ブチル 1000 ml

次に上記CGL上に下記組成の塗布液CTL-2を、乾 10 ※ 1時間乾燥して感光体7を得た。

乾燥膜厚が23 μ mになるように塗布した後、100℃、※ 【0076】

(3) 塗布液CTL-2

CTM-1 420 g

ポリカーボネート樹脂「ビスフェノールZ型」(三菱ガス化学(株)社製:M
v=30,000) 560 g

酸化防止剤「LS2626」 21 g

1,2-ジクロロエタン 2800 ml

実施例8

★調製した。

実施例1において、現像剤1の処方を以下のように変更 【0077】

した他は実施例1と同様にして感光体1及び現像剤2を★20

〈現像剤2の作製〉

(1) トナーの作製

スチレン-アクリル共重合樹脂 100 g

カーボンブラック 10 g

ワックス 4 g

シリカ(平均粒子径12 nm) 0.8 g

チタン酸ストロンチウム(平均粒子径300 nm) 0.2 g

ステアリン酸亜鉛 0.05 g

上記組成物を混合、練肉、粉碎、分級してトナーを得た。

【0078】(2) キャリアはシリコン樹脂被覆フェライトキャリアとし、該キャリアと上記トナーとをトナー濃度が5重量%となるように混合して、現像剤2を得た。

【0079】実施例9

実施例1において、感光体1のCTMをCTM-1からCTM-5に変えた他は実施例1と同様にして感光体8及び現像剤1を調製した。

【0080】比較例1

実施例1において、感光体1のCTMをCTM-1からCTM-6に変えた他は実施例1と同様にして感光体9及び現像剤1を調製した。 ☆

〈現像剤4の作製〉

(1) トナーの作製

スチレン-アクリル共重合樹脂 100 g

カーボンブラック 10 g

ワックス 4 g

シリカ(平均粒子径12 nm) 0.6 g

シリカ(平均粒子径70 nm) 0.4 g

ステアリン酸亜鉛 0.05 g

☆【0081】比較例2

30 比較例1において、現像剤1から現像剤2に変えた他は比較例1と同様にして感光体9及び現像剤2を調製した。

【0082】比較例3

実施例1において、現像剤1の酸化チタンを除いた他は実施例1と同様にして感光体1及び現像剤3を調製した。

【0083】比較例4

実施例1において、現像剤処方を以下のように変えた他は実施例1と同様にして感光体1及び現像剤4を調製した。

【0084】

(9)

15

上記組成物を混合、練肉、粉碎、分級してトナーを得た。

【0085】(2) キャリアはシリコン樹脂被覆フェライトキャリアとし、該キャリアと上記トナーとをトナー濃度が5重量%となるように混合して、現像剤4を得た。

*

〈現像剤5の作製〉

(1) トナーの作製

スチレン-アクリル共重合樹脂

カーボンブラック

ワックス

シリカ (平均粒子径12nm)

シリカ (平均粒子径500nm)

ステアリン酸亜鉛

16

* 【0086】比較例5

実施例1において、現像剤処方を以下のように変えた他は実施例1と同様にして感光体1及び現像剤5を調製した。

【0087】

100g

10g

4g

0.8g

0.2g

0.05g

上記組成物を混合、練肉、粉碎、分級してトナーを得た。

【0088】(2) キャリアはシリコン樹脂被覆フェライトキャリアとし、該キャリアと上記トナーとをトナー濃度が5重量%となるように混合して、現像剤5を得た。

【0089】〈評価〉上記のようにして得た9種類の感光体及び5種類の現像剤を、複写機「Konica U-BIX4045」(コニカ(株)社製)を半導体レーザー光源で露光、反転現像を行う方式に改造した改造機に表1の組み合わせで順次装着し、実施例1～9及び比較例1～5の14種類の感光体特性評価テストを行った。

【0090】即ち、上記改造複写機に表面電位計を備え付けて上記14種類の帯電→露光→除電のプロセステストを行い、未露光電位VH(ボルト)及び露光後の電位VL(ボルト)を測定し、その結果を表1に示した。

20

【0091】次にクリーニングユニットにはゴム硬度JIS A 65°、反発弾性40%、厚さ2mm、自由長9mmの弾性ゴムブレードを当接角20°で感光体の回転に対してカウンター方向に押圧力18g/cmで当接し、20,000コピーの実写試験を行い画像品質の評価を行った。フィルミングレベルは20,000コピー後の感光体表面を下記評価基準で目視で観察し、以下の基準で判定を行い、その結果を表1に示した。

【0092】〈評価基準〉

◎ 良好

○ 軽微(画像では問題なし)

△ 部分的に発生

× 多発

なお、上記実施例、比較例で使用したCTMの構成を下記に示す。

【0093】

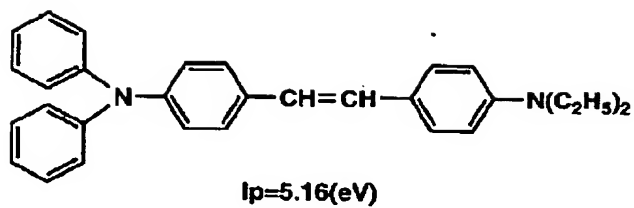
【化1】

30

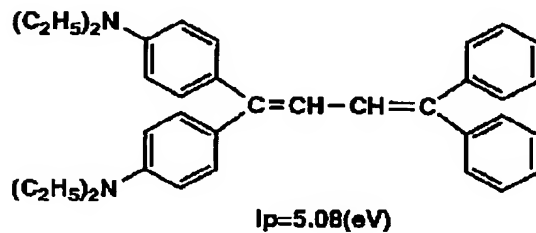
(10)

(CTM-1)¹⁷

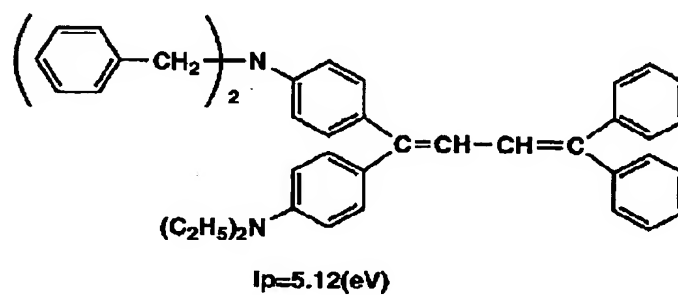
18



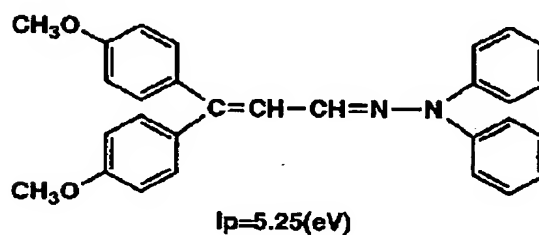
(CTM-2)



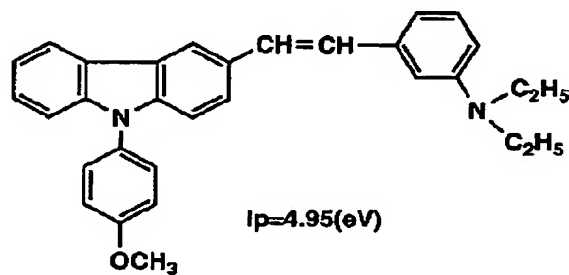
(CTM-3)



(CTM-4)



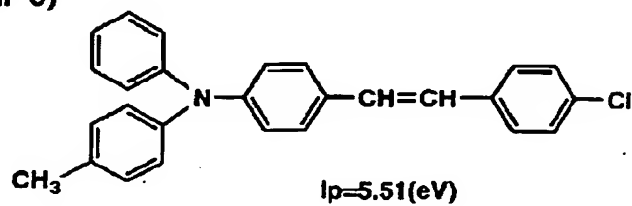
(CTM-5)



【0094】

* * 【化2】

(CTM-6)



【0095】

(11)

実施態様	感光体 No.	現像剤 No.	電位特性		フィルミン グ	画像品質	摘要
			VHポ ルト	VLポ ルト			
実施例 1	1	1	790	124	○	良好	本発明
2	2	1	787	113	○	良好	
3	3	1	791	116	○	良好	
4	4	1	794	130	○	良好	
5	5	1	804	107	◎	良好	
6	6	1	797	67	◎	良好	
7	7	1	791	126	○	良好	
8	1	2	790	124	◎	良好	
9	8	1	771	97	△	良好	
比較例 1	9	1	805	189	○	地カブリ発生	比較
2	9	2	802	131	○	地カブリ発生	
3	1	3	799	133	×	画像ボケ発生	
4	1	4	798	135	×	画像ボケ発生	
5	1	5	791	136	◎	白点故障発生	

【0096】表1より実施例1～9では、何れも電位特性が優れていると共に20,000コピーに及ぶ繰り返し画像形成時のクリーニング特性が優れていて、感光体表面のフィルミング及び地カブリ、画像ボケ、筋故障等の発生がなく画像品質が優れているが、比較例1～5は上記電位特性、感光体表面のフィルミング及び画像品質が悪く実用性に乏しいことが解る。

【0097】実施例10

実施例1の評価用の改造機を再改造し、単繊維太さ15デニール、繊維密度9.3×10²f/cm²のアクリル製の導電性ブラシを直径6mmのSUS製の芯金に外径15mmになるように作製したローラーを前記ブレードの下部に食い込み量1mmになるように設置し、感光体に対し順方向に回転数500rpmで感光体と同期して*

*動作するように設定した。このときブラシに対して食い込み量1mmになるように、トナーをはたき落とすためのフリッカーを設けた。前記実施例1の評価テスト及び上記ブラシローラーを有する再改造機を用いた以外は実施例1と同様の評価テストを行い、その結果を表2に示した。

【0098】比較例6

上記実施例10の再改造機のクリーニングブレードを除去し、ブラシローラーのみを用いてクリーニングするようにした他は実施例10と同様の評価テストを行い、その結果を表2に示した。

【0099】

【表2】

実施態様	感光体 No.	現像剤 No.	クリーニング 手段	電位特性		フィル ミン グ	画像 品質	摘要
				VH ポ ルト	VL ポ ルト			
実施例 1	1	1	ブレードクリーニング方式	790	124	○	良好	本発明
10	1	1	ブレードクリーニング方式 +ブラシローラー方式	790	125	◎	良好	
比較例 6	1	1	ブラシローラー方式	790	125	×	スリット発生	比較

【0100】表2より実施例1及び10では、何れも電位特性が優れていると共に20,000コピーに及ぶ繰り返し画像形成時のクリーニング特性が優れていて、感光体表面のフィルミング及び地カブリ、画像ボケ、筋故障等の発生がなく画像品質が優れており、特にクリーニングブレードの外にブラシローラーを用いた場合は上記各特性が優れているが、クリーニングブレードを除去し、ブラシローラーのみを用いた比較例6では上記電位特性、感光体表面のフィルミング及び画像品質が著しく悪く実用性を有していないことが解る。

【0101】

【発明の効果】実施例により実証されたように、本発明の画像形成方法及び画像形成装置によれば、Ipが5.

3(eV)以下のCTMを含有する感光体を用いた場合でも、繰り返しの画像形成時のクリーニング特性が優れていて、該感光体表面にフィルミングを生じることがなく、高耐久性であり、地カブリ、画像ボケ、筋故障等の発生がなく画像品質が優れている等、優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の感光体の層構成を説明する図である。

【図2】本発明の画像形成方法及び画像形成装置を説明する要部断面図である。

【符号の説明】

11 導電性支持体

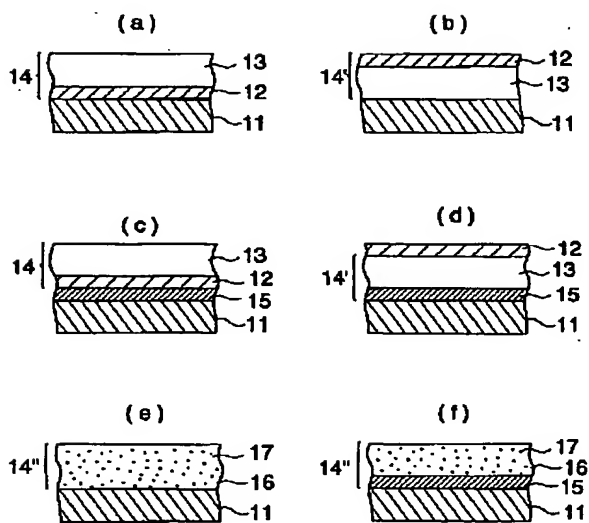
12 CGL

(12)

21
13 CTL
14, 14', 14" 感光層
15 中間層
16 CGM
17 CTM
21 感光体ドラム
22 クリーニング手段

22
23 クリーニングブレード部材
24 弾性ゴムブレード
25 支持部材
26 ブレード自由長
27 ブラシローラー
28 支持体
29 ブラシ

【図1】



【図2】

